Über

N-Oxychlorphosphine des Piperidins

und

einige Oxyphosphazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Emil Kahnemann

aus

Flatow i/Westpreussen.

AGAD.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Brüdern

Philipp und Isidor

sowie dem Andenken

seiner verstorbenen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

ehrfurchtsvoll gewidmet

vom Verfasser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0109

Einleitung.

Bei der Betrachtung der überaus grossen Mannigfaltigkeit von organischen Verbindungen bietet eine Gruppe derselben ein ganz besonderes Interesse, da in ihr gewissermassen eine Verbindung der beiden grossen Hauptabschnitte der Chemie, der anorganischen wie der organischen stattfindet. Es ist dieses die Gruppe der metallorganischen und der sich an diese anschliessenden Verbindungen.

Unter ihnen sind durch besondere Reaktionsfähigkeit diejenigen ausgezeichnet, welche die Elemente der fünften Reihe des periodischen Systems der sogenannten Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, enthalten.

Es sei mir gestattet, in dem folgenden den für diese Arbeit in Betracht kommenden Phosphorverbindungen etwas näher zu treten.

Man hat zwei Klassen derartiger Verbindungen streng zu unterscheiden, die durch die Stellung des Phosphors bedingt sind. Bei der einen ist der Phosphor direkt an das Kohlenstoffradikal, bei der anderen hin-

gegen durch Vermittelung von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff an dasselbe gebunden. Verbindungen erster Art belegt man mit dem Namen „Phosphine“, die der zweiten Art mit „O-Phosphine“, „S-Phosphine“ oder „N-Phosphine“.

Mit der Darstellung von Phosphinen hat sich Thenard[1] bereits im Jahre 1846 näher beschäftigt, indem er ein Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und den methylierten Zweifach-Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2P$ entdeckte. Später erhielt A. W. Hofmann[2] ein Phosphin mit dem Benzylrest, indem er Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd auf einander einwirken liess:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2\,P(CH_2C_6H_5)_2H_2.HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

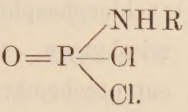
Andere aromatische Phosphine stellten A. Michaelis und seine Schüler dar.

Neben den oben beschriebenen Phosphinen waren bereits N-Phosphine dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden. Mit der Erforschung derselben beschäftigten sich ebenfalls A. Michaelis und seine Schüler, wie G. Schulze[3], Otto[4], Herbst[5], Heinrici[6], die sie durch Einwirkung von Phosphortrichrorid oder Phosphoroxychlorid sowohl auf primäre, als auch sekundäre aliphatische und aromatische Amine erhielten. Denselben kommen folgende Formeln zu:

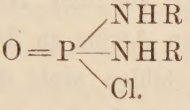
---

[1]) Jahresberichte, 1847, 645.
[2]) Berichte der D. Chem. Ges. 5,101.
[3]) Inaugural-Dissertation Rostock 1894.
[4]) Berichte der D. Chem. Ges. 1895, 613, 610.
[5]) Inaugural-Dissertation Rostock 1894.
[6]) „ „ „ 1895.

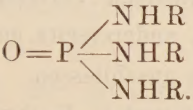
1. Primäre N-Oxychlorphosphine.



2. Sekundäre N-Oxychlorphosphine.



3. Tertiäre Phosphinoxyde.



Derivate der N-Phosphine und N-Phosphinoxyde der sekundären aliphatischen Amine sind von A. Michaelis in Gemeinschaft mit seinen Schülern Werner[1] und M. Gmeiner[2] untersucht worden, während nur ein Oxychlorphosphin eines sekundären Amins der aromatischen Reihe, des Diphenylamins, von Otto[3] dargestellt wurde.

Gemeiner[2] gelang es aber nur die primären N-Oxychlorphosphine in analysenreinem Zustande herzustellen, während er die sekundären und tertiären Verbindungen nur unrein oder gar nicht erhalten konnte.

Dem vorher erwähnten Verfasser gelang es ferner nicht aus der primären Verbindung die entsprechende Säure zu gewinnen, wohl aber durch Behandeln mit Natriumalkoholat und Natriumphenolat die entsprechen-

---

[1]) Berichte der D. Chem. Ges. 29, 710.
[2]) Inaugural-Dissertation Rostock 1896.
[3]) „ „ „ 1895.

den Ester. Auch G. Schulze's[1] Versuche, aus dem primären Anilin-N-Oxychlorphosphin die entsprechende Säure zu gewinnen, misslangen, wohl aber konnte er mit Leichtigkeit die entsprechende Säure des Dianilin-N-oxychlorphosphins darstellen.

Einen Übergang von den N-Phosphinoxyden der primären aromatischen Amine zu denen der sekundären aliphatischen Amine bilden wohl die N-Phosphinoxyde des Piperidins, die sich in ihrem Verhalten einerseits eng an die entsprechenden Verbindungon der primären aromatischen Amine, andererseits an die der sekundären Amine der Fettreihe anschliessen.

Die zuletzt genannten Verbindungen sollen zum Teil Gegenstand dieser Abhandlung sein.

Das tertiäre Piperidin-N-phosphinoxyd ist neben anderen N-Phosphinoxyden der sekundären Amine der aliphatischen Reihe, wie bereits erwähnt, von Werner[2] dargestellt und näher beschrieben worden.

Während Werner und Gmeiner[3] zu den primären Verbindungen dieser Art durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine ätherische Lösung des Amins gelangten, fand diese Darstellungsmethode bei der von mir dargestellten Verbindung aus dem Grunde keine praktische Verwendung, weil die Ausbeuten zu gering waren. Wohl aber erzielte ich durch die von G. Schulze[1] angegebene Darstellungsweise durch Einwirkung von fein

---

[1]) loco cit.
[2]) loco cit.
[3]) loco cit.
[4]) loco cit.

gepulvertem, trockenem, salzsaurem Salz auf einen grossen Überschuss von Phosphoroxychlorid fast theoretische Ausbeuten. Der Versuch, hieraus die entsprechende Säure zu gewinnen, misslang ebenfalls.

A. Michaelis und von Soden[1] erhielten das Dianilin-n-oxychlorphosphin im Gemisch mit dem Orthophosphorsäureanilid, indem sie auf mit Äther verdünntes Phosphoroxychlorid freies Anilin einwirken liessen, oder auch durch direktes Zusammenbringen von Anilin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid.

Diese Methode wie die von G. Schulze[2] schlugen bei der Darstellung der sekundären Verbindung fehl. Ich gelangte erst zu Resultaten durch Einwirkung von freier Base auf das primäre N-Oxychlorphosphin. Auch aus dieser Verbindung gelangte ich nicht durch mehrfach angestellte Versuche zu der entsprechenden Säure.

Otto[3] hatte bereits bei der Darstellung des sekundären N-Oxychlorphosphins des p-Chloranilins, das als solches nicht zu isolieren war, wahrgenommen, dass durch Abspaltung von Salzsäure eine Verbindung resultierte, welcher die folgende Formel zukam,

$$C_6H_4CN = PO - - NHC_6H_4Cl$$

und welche analog dem Diazoamidobenzol als Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid bezeichnet wurde.

Ausserdem hatte Höfker[4] vom Pseudocumidin und Mesidin analoge Verbindungen erhalten. Man folgerte

---

[1]) Annalen 229. S. 338.
[2]) loco cit.
[3]) loco cit.
[4]) Inaugural-Dissertation Rostock 1895.

daraus, dass diese Oxyphosphazoverbindungen nur von solchen aromatischen Aminen gebildet würden, die im Kern elektronegative Gruppen enthielten oder hoch methyliert wären.

Später stellte Silberstein[1] eingehende Untersuchungen über Oxyphosphazoverbindungen des Anilins und einiger Homologen an und bestätigte teils die von Otto[2] herrührende Darstellungsweise, teils vervollkommnete er dieselben.

Wie sich die Oxyphosphazoverbindungen aus den sekundären N-Oxychlorphosphinen durch Abspaltung von Salzsäure bilden nach der Formel:

$$OP\begin{cases}NHR\\NHR\\Cl\end{cases} = OP\begin{cases}NHR\\NR\end{cases} + H.Cl$$

so bilden sich auch dieselben aus den tertiären Phosphinoxyden durch Abspaltung eines Moleküls Amin:

$$O=P\begin{cases}NHR\\NHR\\NHR\end{cases} = O=P\begin{cases}NHR\\NR\end{cases} + NH_2R.$$

In grossen Mengen stellt man die Oxyphosphazoverbindungen am besten direkt aus Phosphoroxychlorid und den salzsauren Salzen der aromatischen Amine mit Hülfe von Xylol als Verdünnungsmittel dar. Der chemische Prozess verläuft in folgender Weise:

$$2\,RNH_2HCl + POCl_3 = O=P\begin{cases}NHR\\NR\end{cases} + 5\,HCl.$$

---

[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1896.

[2]) loco cit.

Da von den vorher genannten Chemikern nur Oxyphosphazoverbindungen mit den gleichen aromatischen Amin-Resten dargestellt wurden, so versuchte ich auf den Rat des Herrn Professor Michaelis hin, derartige Verbindungen mit verschiedenen Amin-Resten zu gewinnen.

Die vorliegende Arbeit wird sich in erster Linie mit den Oxyphosphazoverbindungen beschäftigen, die stets im Kern einen Piperidinrest, verbunden mit den Resten des Anilins, o- und p-Toluidins, enthalten.

Die Darstellung in grossen Quantitäten gelingt leicht aus dem primären Piperidin-N-Oxychlorphosphin und den salzsauren Salzen der oben genannten aromatischen Amine mit Hülfe von Xylol. Der chemische Vorgang ist folgender:

$$RNH_2HCl + O=P\begin{matrix}NC_5H_{10}\\Cl\\Cl\end{matrix} = O=P\begin{matrix}NC_5H_{10}\\NR\end{matrix} + 3\,HCl.$$

Von den oben angeführten Darstellungsweisen dieser Verbindungen kann nur, wie mit Leichtigkeit zu ersehen ist, die an zweiter Stelle angegebene Bildungsweise bei der weiter unten zu beschreibenden praktische Verwendung finden.

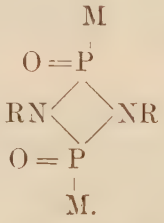
Durch Erhitzen des gemischten tertiären N-Phosphinoxydes, z B. des Dianilinpiperidin-N-phosphinoxydes erhielt ich durch Abspaltung von Anilin gleichfalls das Oxyphosphazobenzolpiperidid.

Während Silberstein's[1] Oxyphosphazoverbindungen weisse, sandartige Pulver waren, die nur äusserst schwer bezw. garnicht löslich waren und einen sehr hohen Schmelzpunkt besassen, so zeigten die entsprechenden

[1]) loco cit.

Körper mit verschiedenen Resten ganz andere physikalische Eigenschaften. Sie krystallisierten, hatten einen nicht so hohen Schmelzpunkt und waren in Alkohol und Eisessig unverändert löslich. Danach zeigten dieselben vielmehr Analogien einerseits mit den von Höfker[1] beschriebenen Verbindungen, indem sie krystallisierten, andererseits mit einem von L. Aschner[2] dargestellten Oxyphosphazokörper, der in Eisessig unverändert löslich war.

Silberstein[3] sprach schon die Vermutung aus, dass diese Verbindungen komplexer Natur seien, was er aus einigen chemischen Reaktionen, nämlich der Wasseraufnahme durch längeres Erhitzen mit Essigsäure, der Bildung des Äthyl- und Phenolderivats, folgerte. Diese Aufnahme fand auch Bestätigung durch die nach Beckmann[4] mittelst Eisessig ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen der von mir dargestellten Verbindungen, nach denen den Oxyphosphazoverbindungen die doppelte Molekularformel zu Grunde liegt.



Durch den obigen viergliedrigen Ring kann die Konstitution dieser Verbindungen zum Ausdruck gebracht werden.

[1]) loco cit.

[2]) Inaugural-Dissertation Rostock 1896.

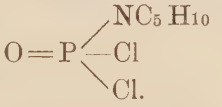
[3]) loco cit.

[4]) Z. physic. Chem. II 638 und 715, VII 323, VIII 223 u. Ber. 25 R. 265.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Piperidin.

Piperidin-N-oxychlorphosphin.



Zur Darstellung des primären Piperidin-N-oxychlorphosphins wurde in der Weise verfahren, dass ich zwei Moleküle Piperidin (20 gr) mit wasserfreiem Äther verdünnt aus einem Scheidetrichter allmählich unter Umschwenken zu einer Lösung von etwas mehr als einem Molekül (22 gr) Phosphoroxychlorid, welches gleichfalls mit Äther verdünnt war und sich in einem Kolben mit Sicherheitsrohr befand, zutropfen liess.

Die Reaktion trat sofort unter Aufsieden des Äthers und Abscheidung von salzsaurem Piperidin ein. Für gute Kühlung des Reaktionsgemisches wurde fortwährend gesorgt. Nach einstündigem Stehenlassen

wurde das gebildete salzsaure Salz von der ätherischen Lösung abfiltriert, mit wasserfreiem Äther wiederholt nachgewaschen und der ätherische Auszug zur Entfernung des in geringen Spuren in Lösung gegangenen salzsauren Salzes und zur Überführung des überschüssigen Phosphoroxychlorides in Phosphorsäure mehrere Male im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische, abgehobene Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und dann von dem Äther durch Abdestillieren auf dem Wasserbade befreit.

Es hinterblieb eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die darauf der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen wurde.

Bei 124° C. und 11 mm Druck ging eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die, einer nochmaligen Destillation unterzogen, in vollständig reinem Zustande erhalten wurde.

Die Verbindung destillierte unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 257° C. Eine vollständige Analyse ergab, dass sich das primäre Piperidin-N-oxychlorphosphin gebildet hatte.

Die Ausbeute betrug ungefähr 30 %.

Der Prozess geht nach folgender chemischer Gleichung in einfacher Weise vor sich:

$$POCl_3 + 2\,C_5H_{10}NH = O:P\begin{matrix}NC_5H_{10}\\Cl\\Cl\end{matrix} + C_5H_{10}NH.HCl.$$

Auch durch Einwirkung der beiden Agentien im unverdünnten Zustande auf einander erhielt ich das Piperidin-N-

oxychlorphosphin. Um auf diese Weise zu reinem Ausgangsmaterial zu gelangen, verfuhr ich in der Weise, dass ich aus einem Scheidetrichter 1 Mol. Piperidin (10 gr) tropfenweise zu Phosphoroxychlorid (etwas mehr als ein Molekül, etwa 11 gr) zufliessen liess. Die Reaktion verlief äusserst heftig und musste durch Kühlung mit kaltem Wasser gemässigt werden. Da durch das sich ausscheidende salzsaure Salz das Reaktionsgemisch eine breiartige Konsistenz annahm, so musste letztes zum Schluss mit einem Glasstabe kräftig durchgerührt werden. Darauf wurde der Brei mehrere Male mit wasserfreiem Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde darauf mit Pottasche getrocknet und dann, wie bei der ersten Darstellungsweise angegeben, weiter behandelt. Diese Darstellungsmethode hat den Nachteil, dass nur kleine Mengen in Arbeit genommen werden können. Die Ausbeute ist dieselbe wie beim ersten Versuch.

Angeregt durch die Versuche von G. Schulze,[1] der das Anilin-N-oxychlorphosphin durch mehrstündiges Erhitzen von fein gepulvertem, trockenem, salzsaurem Anilin mit Phosphoroxychlorid erhielt, liess ich gleichfalls Phosphoroxychlorid auf fein gepulvertes, staubtrockenes, salzsaures Piperidin einwirken und zwar mit gutem Erfolg.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde ein Molekül Salz mit drei Molekülen Chlorid auf dem Ölbade auf 150° C. so lange erhitzt, bis kein Salzsäuregas, das sich reichlich beim Eintritt der Reaktion entwickelte,

[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1894.

mehr entwich. Der breiartige Kolbeninhalt ging nach und nach in eine klare, etwas gefärbte Flüssigkeit über. Das Reaktionsgemisch wurde dann von dem überschüssigen Phosphoroxychlorid durch Destillation bei gewöhnlichem Druck befreit und darauf zweimal einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Die Ausbeute betrug 73 % der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Chlorbestimmung.

0,197 gr der angewandten Substanz ergaben 0,278 gr Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 35,02 % Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,836 gr Substanz gaben 54,5 ccm N bei einem Barometerstande von 759 mm und einer Temperatur von 24° C., entsprechend einem Gehalte von 7,30 % N.

Phosphorbestimmung.

0,267 gr angewandte Substanz gaben 0,151 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 15,73 % P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 35,15 %.	35,02 %.
N = 6,93 „	7,30 „
P = 15,35 „	15,73 „

Das Piperidin-N-oxychlorphosphin, nach allen drei angegebenen Methoden dargestellt, bildet, wie schon oben bemerkt, eine farblose, klare ölige Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruche, die an der Luft sich nach und nach zersetzt. Von kaltem Wasser wurde es nicht

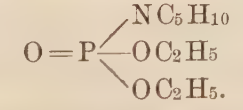
angegriffen, während durch längeres Kochen mit Wasser eine allmähliche Zersetzung herbeigeführt wurde.

Das specifische Gewicht beträgt bei 18° C. 1,323, als Brechungsindex fand ich die Zahl 1,498.

Das Piperidin-N-oxychlorphosphin zeigt genau dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die anderen N-Oxychlorphosphine. Es ist in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es in der Kälte ziemlich beständig, erhitzt, wird es aber durch dieselben allmählich zersetzt.

Im Anschluss hieran möchte ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, die entsprechende Säure aus dem Piperidin-N-oxychlorphosphin auf irgend eine Weise zu erhalten. Da wässerige Alkalien in der Kälte gar nicht, bei Erwärmung aber unter Zersetzung des Chlorides einwirkten, stellte ich Versuche mit alkoholischem Kali an. Auch hier trat jedoch nach schwacher Erwärmung schon lebhafte Zersetzung ein, die ich durch den Nachweis von Phosphorsäure konstatierte. Ebenso führten Versuche mit alkoholischem Ammoniak zu keinem positiven Resultate.

Piperidin-N-phosphinsäure-Äthylester.



Diese Verbindung entstand durch Einwirkung von 2 Molekülen der berechneten Menge Natriumäthylat auf 1 Molekül Piperidin-N-oxychlorphosphin.

Man verfuhr so, dass man zu dem in absolutem Alkohol aufgelösten Natriumäthylat Chlorid, das mit Äther verdünnt war, goss und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Die Veresterung ging schon in der Kälte, erkennbar durch die Ausscheidung von Chlornatrium, vor sich und wurde durch Erhitzen zu Ende geführt.

Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches filtrierte man von dem Niederschlag ab und wusch das Filtrat im Scheidetrichter so lange mit Wasser, bis das Waschwasser chlorfrei war. Die ätherische Lösung wurde darauf über kohlensaurem Kali getrocknet und dann im Exsikkator über Schwefelsäure nach Verdunstung des Äthers aufbewahrt.

Anfangs hatte ich versucht, den Ester durch direkte Einwirkung von absolutem Alkohol auf das Piperidin-N-oxychlorphosphin zu erhalten. Die Veresterung ging aber selbst bei höherer Temperatur nur langsam von statten.

Die Analyse des Esters ergab folgende Zahlen:

0,254 gr angewandter Substanz ergaben 0,216 gr H_2O und 0,454 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 48,74 % C und 9,44 % H.

Phosphorbestimmung.

0,212 gr angewandter Substanz ergaben 0,106 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,92 % P

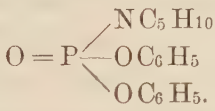
Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,87 %.	48,74 %.
H = 9,05 „	9,44 „
P = 14,03 „	13,92 „

Der Piperidin-N-phosphinsäure-Äthylester stellte eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch dar, der sich im Vakuum unzersetzt destillieren liess.

Der Ester ist in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich. Von kaltem Wasser wurde er kaum angegriffen, durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien aber unter Zersetzung verseift.

Piperidin-N-phosphinsäure-Phenylester.



Wallach und Heymer[1] erhielten den Anilin-N-phosphinsäure-Phenylester, indem sie gleiche Gewichtsmengen entwässertes Phenol und Anilin tropfenweise auf die berechnete Menge Phosphoroxychlorid einwirken liessen. Später bestätigte G. Schulze[2] durch Wiederholung dieses Versuches die Angaben oben genannter Chemiker und stellte denselben Ester durch Erhitzen von zwei Molekülen wasserfreiem Phenol mit

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Gesell. 8, 1235, 1875.
[2]) loco cit.

einem Molekül Anilin-N-oxychlorphosphin dar. Auch Otto[1] gewann auf letztgenannte Art seinen Diphenylamin-N-phosphinsäurephenylester.

Während diese Chemiker durch direkte Einwirkung der betreffenden Chloride auf Phenol zu den Phenolestern der primären und sekundären aromatischen Oxychlorphine gelangten, wollte mir die Darstellung des Piperidin-N-phosphinsäurephenolester auf diese Weise nicht gelingen. Auch Gmeiner[2] konnte die Phenolester der aliphatischen sekundären Amin-N-phosphinsäuren auf die angegebene Weise nicht darstellen

Erst durch mehrstündiges Erhitzen einer ätherischen Lösung von einem Molekül Piperidin-N-oxychlorphosphin mit zwei Molekülen Phenolnatrium gelang die Darstellung desselben ohne Schwierigkeit.

Die Reaktion ging ziemlich langsam vor sich. Die ätherische Lösung filtrierte man nach längerem Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade von dem ausgeschiedenen Chlornatrium ab, schüttelte dieselbe darauf im Scheiderichter solange mit Wasser aus, bis das Waschwasser chlorfrei war, und troknete sie dann mit Pottasche. Nach Verdunstung des Äthers behandelte man den zurückbleibenden Ester nochmals mit kaltem Wasser, um eventuell vorhandenes nicht in Reaktion getretenes freies Phenol zu entfernen.

Durch mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol erhielt ich den Ester in schön ausgebildeten, farblosen, durchsichtigen, grossen Prismen.

---

[1]) loco cit.
[2]) loco cit.

Die Analyse des auf Thon getrockneten Esters ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

0,362 gr angewandter Substanz ergaben 0,124 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,56 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,311 gr angewandter Substanz lieferten bei 14,5° C. und 774 mm Barometerstand 12'2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,716 % N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,78 %.	9,56 %.
N = 4,42 „	4,716 „

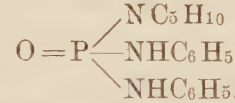
Man kann auch auf die Weise zu dem Piperidin-N-phosphinsäurephenylester gelangen, dass man auf Piperidin Diphenoxylphosphorsäurechlorid, das von Jacobsen[1] dargestellt und näher beschrieben wurde, einwirken lässt. Beide Agentien, 1 Molekül Diphenoxylphosphorsäurechlorid und 2 Moleküle Piperidin mit Äther stark verdünnt, wurden in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben allmählich zusammengebracht. Schon in der Kälte wirkten beide Körper auf einander ein, wie an der Ausscheidung von salzsaurem Piperidin erkenntlich war. Das Reaktionsgemisch wurde darauf längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung von dem ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltrirt und mehrere Male solange mit Wasser im Scheidetrichter geschüttelt, bis das Wachwasser chlorfrei war. Die chlorfreie

[1]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. 8, 1520.

Lösung wurde darauf mit Pottasche getrocknet und nach Verdunstung des Äthers der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt wie die nach der ersteren Weise gewonnenen.

Der Piperidin-N-phosphinsäurephenylester krystallisierte in schön ausgebildeten, grossen, farblosen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 70° lag. Derselbe ist in Äther, Alkohol, Benzol, Xylol und Petroläther löslich, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Alkalien und Wasser wurde er in der Kälte gar nicht angegriffen, beim Erhitzen aber unter Zersetzung verseift.

Einwirkung von Anilin auf Piperidin-N-Oxychlorphosphin.



Zur Darstellung dieser Verbindung liess ich auf ein Molekül Piperidin-N-oxychlorphosphin mit Benzol verdünnt, vier Moleküle Anilin, welches kurz zuvor destilliert war, gleichfalls mit Benzol verdünnt, einwirken. Die Reaktion ging schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung vor sich und erfolgte nach folgender Gleichung:

$$C_5H_{10}NPOCl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 =$$
$$C_5H_{10}NPO(C_6H_5NH)_2 + 2\,C_6H_5NH_2HCl.$$

Die Benzollösung wurde darauf durch Filtriren von dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin befreit, das Filtrat zur Trockne verdunstet, und der Salzrückstand

nach dem Streichen auf Thon zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser zwecks Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Anilins und dann mit Wasser behufs Entfernung des zum kleinsten Teil in Lösung gegangenen salzsauren Anilins solange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion zeigte.

Das Piperidindianilin-N-phosphinoxyd krystallisierte aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung in schönen, reinweissen, nadelförmigen Büscheln, deren Schmelzpunkt bei 180° C. lag. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Stickstoffbestimmung.

0,0705 gr angewandter Substanz lieferten bei 20° C. und 761 mm Barometerstand 8,4 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 13,61% N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %.	13,61 %.

Einwirkung von Orthotoluidin auf Piperidin-N-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases} NC_5H_{10} \\ NHC_6HCH_3 \\ NHC_6H_4CH_3. \end{cases}$$

Während reines Anilin bei gewöhnlicher Temperatur schon heftig auf das primäre Phosphin einwirkte, so war dieses bei dem Orthotoluidin nicht der Fall. Beide Körper mischten sich beim Zusammenbringen ohne Wärmeentwicklung und ohne merkliche Veränderung.

Um die Umsetzung zu bewirken erhitzte ich das Gemisch auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Zuerst gelatinierte die Mischung, veränderte dann ihre Farbe, indem sie rot wurde, und erstarrte zuletzt zu einer schwach rötlich gefärbten Masse. Diese wurde in einem Mörser gerieben, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, um die etwa nicht in Reaktion getretene Base zu entfernen und zuletzt mit heissem Wasser solange nachgespült, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr ergab.

Das zurückbleibende zerriebene Pulver wurde aus heissem Alkohol verschiedene Male umkrystallisiert. Ich erhielt so das Piperidindiorthotoluidin-N-phosphinoxyd in schön ausgebildeten grossen rhombischen Tafeln, die an der Luft schnell verwitterten und bei 173° C. schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung.

0,194 gr Substanz geben beim Erhizen mit konzentrierter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr 0,062 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,92 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,209 gr Substanz lieferten bei 15° C. und einem Barometerstande von 766 mm 22 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 12,42 % N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,25 %.	12,42 %.
P = 9,04 „	8,92 „

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Piperidin-N-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}NC_5H_{10}\\ NHNHC_6H_5\\ NHNHC_6H_5.\end{cases}$$

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das primäre N-Oxychlorphosphin des Piperidins ging in ähnlicher Weise vor sich wie die des Anilins und Orthotoluidins. Vier Moleküle des Phenylhydrazins, welches vorher gleichfalls einer nochmaligen Destillation unterworfen war, wurden, in Äther gelöst, mit einem Molekül des Chlorides gemischt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich nach einigen Stunden eine reichliche Menge von salzsaurem Phenylhydrazin ab, welches ich aus der ätherischen Lösung durch Abfiltrieren entfernte. Der nach dem Absaugen des Äthers im evakuierten Exsikkator hinterbleibende Rückstand wurde zerrieben und erst mit salzsäurehaltigem, dann mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis er chlorfrei war. Das zurückbleibende amorphe Pulver wurde auf Thonplatten getrocknet und einige Male aus Alkohol umkrystallisiert, bis die Krystalle rein weiss erschienen. Letztere bildeten warzenförmig angeordnete Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 180° C. lag.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Stickstoffbestimmung.

0,214 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Luftdruck von 764 mm und einer Temperatur von 16° C. 37,5 ccm N, entsprechend einem Gehalt von 20,54 % N.

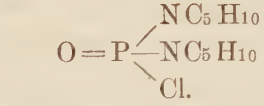
Phosphorbestimmung:

0,237 gr angewandter Substanz lieferten 0,075 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,81 % P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,29 %.	20,54 %.
P = 8,98 „	8,81 „

Dipiperidin-N-oxychlorphosphin.



Während Gmeiner[1] weder durch Erhitzen von einem Molekül primärem N-Oxychlorphosphin der aliphatischen Diamine mit zwei Molekülen der betreffenden Diamine, noch durch Erhitzen der Diamine mit Phosphorexychlorid zu den sekundären Verbindungen gelangte, erhielt ich bereits durch Einwirkung von einem Molekül primärem N-Oxychlorphosphin auf zwei Moleküle Piperidin in der Kälte die betreffende Verbindung.

Beide Agentien in unverdünntem Zustande zusammengebracht, reagierten schon so energisch in der Kälte aufeinander ein, dass bereits Bildung von tertiärem Piperidin-N-phosphinoxyd neben sekundärem Piperidin-N-oxychlorphosphin zu konstatieren war. Liess ich dagegen beide Körper mit wasserfreiem Äther verdünnt aufeinander einwirken, so erhielt ich ausschliesslich sekundäres Phosphin.

[1]) loco cit.

Die Reaktion erfolgte stürmisch, aber ohne erhebliche Wärmeentwickelung. Den Kolbeninhalt erhitzte ich dann noch am Rückflusskühler 12 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtrierte ich von dem ausgeschiedenen salzsauren Piperidin die ätherische Lösung ab, wusch sie zweimal mit Wasser im Scheidetrichter, trocknete sie dann mit Kaliumkarbonat, verdunstete zuletzt den Äther auf dem Wasserbade und unterwarf die zurückgebliebene Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im Vakuum. Bei 184° C. und 12 mm Druck ging eine klare dickflüssige Substanz über, welche durch die Analyse sich als das Dipiperidin-N-oxychlorphosphin ergab.

Chlorbestimmung.

0,343 gr angewandter Substanz ergaben 0,194 gr Chlorsilber, entsprechend einem Gehalte von 13,97 % Cl.

Phosphorbestimmung.

0,2655 gr angewandter Substanz ergaben 0,119 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,42 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,185 gr angewandter Substanz ergaben 17,5 ccm N bei einer Temperatur von 9° C. und einem Barometerstande von 757 mm Druck, entsprechend einem Gehalte von 11,33 % N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,17 %.	13,97 %.
P = 12,38 „	12,42 „
N = 11,18 „	11,33 „

Das Dipiperidin-N-oxychlorphosphin erstarrt, stark abgekühlt, zu einer blättrig krystallinischen Masse und ist in allen bekannten Lösungsmitteln löslich. Kaltes Wasser greift dasselbe nicht an, während es von heissem Wasser und Alkalien lebhaft zersetzt wird. Wegen dieser leichten Zersetzung misslang es, die entsprechende Säure darzustellen.

Dipiperidin-N-phosphinsäure-Äthylester.

$$O=P\begin{cases} N C_5 H_{10} \\ N C_5 H_{10} \\ O C_2 H_5. \end{cases}$$

Die Darstellung dieses Esters vollzieht sich in derselben Weise wie bei dem entsprechenden Ester der primären Verbindung.

Ein Molekül des mit überschüssigem, ganz wasserfreiem, am besten über Natrium destillierten Alkoho dargestellten Natriumalkoholats vermischte ich mit zwei Molekülen des ebenfalls in wasserfreiem Alkohol gelösten Dipiperidin - N - oxychlorphosphins und erwärmte die Mischung zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Die Reaktion erfolgte sofort unter Abscheidung von Chlornatrium. Nach dem Erhalten filtrierte ich vom letztern ab und verdunstete die alkoholische Lösung im Vakuum. Hierauf nahm ich den Rückstand des verdunsteten Filtrats mit wasserfreiem Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Über Pottasche getrocknet, erhielt ich nach

Verdunstung des Äthers eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren liess.

Der Ester ging im luftverdünnten Raum bei 10 mm Druck zwischen 160—165° C. als eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch über, deren Analyse zu obiger Formel führte.

Phosphorbestimmung.

0,307 gr angewandter Substanz ergaben 0,129 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 11,72 % P.

Stickstoffbestimmung.

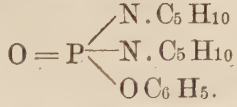
0,247 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 758 mm und einer Temperatur von 9° C. = 23 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,17 % N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,92 %.	11,72 %.
N = 10,77 „	11,17 „

Der Piperidin-N-phosphinsäure-Äthylester ist leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform löslich und wird von kaltem Wasser kaum angegriffen, durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien wird er unter allmählicher Zersetzung verseift.

Dipiperidin-N-phosphinsäure-Phenylester.



Durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Dipipe-

ridin-N-oxychlorphosphin in ätherischer Lösung gelingt die Darstellung dieses Esters. Auch auf andere und zwar sehr bequeme Art kann man denselben wie unten näher beschrieben, durch Einwirkung von reinem Piperidin auf Monophenylphosphorsäurechlorid, welches von Jacobsen[1] zuerst dargestellt und näher untersucht wurden, erhalten.

Erst durch mehrstündiges Kochen einer ätherischen Lösung von einem Molekül Dipiperidin-N-oxychlorphosphin mit einem Molekül Phenolnatrium gelang die Darstellung des Esters ohne Schwierigkeit. Die Reaktion erfolgte nach und nach. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler filtrierte ich die ätherische Lösung von dem ausgeschiedenen Chlornatrium ab und schüttelte dieselbe wiederholt im Scheidetrichter mit Wasser, um etwa vorhandenes Chlornatrium und freies Phenol zu entfernen. Hierauf trocknete ich die ausgewaschene ätherische Lösung mit Pottasche, verdunstete den Äther und unterzog die zurückgebliebene ölige Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation im Vakuum. Der Ester destillierte unzersetzt im luftverdünnten Raum bei 10 mm Druck zwischen 215 bis 225° C. als eine farblose, ölige Flüssigkeit über.

Die Darstellung dieses Esters nach der zweiten Methode vollzieht sich auch am besten in ätherischer Lösung. Aus einem Scheidetrichter lässt man vier Moleküle mit Äther verdünntes Piperidin tropfenweise zu einem Molekül gleichfalls mit Äther versetzten Mono-

[1]) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 8, 1521.

phenylphosphorsäurechlorid zutropfen. Die Reaktion ging sehr stürmisch unter Zischen vor sich und musste durch Hineinstellen des Reaktionsgemisches in Eis abgeschwächt werden. Hierauf erhitzte ich noch die ätherische Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Absetzenlassen, Filtrieren, Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem destillierten Wasser verfuhr ich genau in derselben Weise wie bei der ersten Darstellungsmethode.

Derselbe Siedepunkt wie dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften bestätigten, dass der auf die zweite Weise dargestellte Ester identisch ist mit dem zuerst beschriebenen Körper.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung.

0,242 gr der angewandten Substanz ergaben 0,0895 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,32% P.

Stickstoffbestimmung.

0,325 gr der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 759 mm und einer Temperatur von 13° C. 26 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,44% N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,09%.	9,44%.
P = 10,06 „	10,32 „

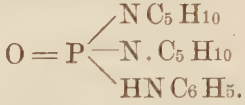
Krystallisationsversuche, die ich unter Anwendung von Kältemischungen u. s. w. vornahm, blieben erfolglos.

Zum Nachweis des Phenols bediente ich mich der Tribromphenolreaktion; der Ester wurde mit alkoho-

lischem Kali gekocht, der Alkohol möglichst verdampft und der Rückstand alsdann mit Wasser aufgenommen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure trat bei Zufügung von Bromwasser alsbald Tribromphenolbildung ein.

Der Dipiperidin-N-phosphinsäure-Phenylester ist in Äther, Alkohol, Petroläther und Chloroform leicht löslich, Wasser und Alkalien greifen ihn in der Kälte kaum an, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Einwirkung von Anilin auf Dipiperidin-N-oxychlorphosphin.



Zwei Moleküle Anilin, das vorher einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde, liess ich in ätherischer Lösung auf ein Molekül Dipiperidin-N-oxychlorphosphin einwirken. Die Reaktion verlief ziemlich glatt unter Abscheidung von salzsaurem Anilin. Das Reaktionsgemisch erhitzte ich hierauf noch einige Stunden auf dem Wasserbade, filtrierte von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz ab, wusch den Rückstand mit Wasser, trocknete mit Kaliumkarbonat und verdunstete die ätherische Lösung im Exsikkator zur Trockne.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Dipiperidinanilinphosphinoxyd in derben, fein glänzenden hexagonalen Prismen krystallisiert, die

die bei 159° C. schmolzen. Die Krystalle sind in Alkohol sehr leicht löslich, während sie in Äther etwas schwerer löslich sind.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Stickstoffbestimmung.

0,2775 gr der Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 760 mm und einer Temperatur von 9° C. 31,5 ccm N. entsprechend einem Gehalte von 13,65% N.

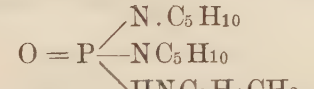
Phosphorbestimmung.

0,287 gr angewandter Substanz lieferten 0,103 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,75% P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,68%	13,65%
P = 10,10 „	9,75 „

Einwirkung von Orthotoluidin auf Dipiperidin-N-oxychlorphosphin.



Die Darstellung dieser Verbindung vollzog sich genau in derselben Weise wie bei der analogen primären Verbindung.

Zwei Moleküle Orthotoluidin, welches vorher destilliert war, mischte ich in einem Reagenscylinder mit einer

Molekül Dipiperidin-N-oxychlorphosphin und erwärmte alsdann den Inhalt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Die Mischung gelatinierte zuerst, die zuvor farblose Flüssigkeit färbte sich rot und erstarrte zum Schluss zu einer festen Masse. Letztere wurde in einem Mörser gut zerrieben, mit etwas sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Orthotoluidins und dann mit heissem Wasser solange gewaschen bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab.

Der Rückstand wurde mehrere Male aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das in feinen glänzenden Nadeln abgeschiedene Dipiperidinorthotoluidin-N-phosphinoxyd zeigte den Schmelzpunkt 146° C.

Stickstoffbestimmung.

0,194 gr angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 755 mm und einer Temperatur von 12° C. = 22 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 13,38 % N.

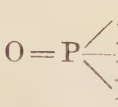
Phosphorbestimmung.

0,337 gr der angewandten Substanz lieferten 0,114 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,43 % P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,08 %.	13,38 %.
P = 9,66 „	9,43 „

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dipiperidin-N-oxychlorphosphin.



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte auf analoge Weise, wie bei der entsprechenden Verbindung des primären N-Oxychlorphosphins. Zwei Moleküle frisch destilliertes Phenylhydrazin wurden direkt im Reagensglase mit einem Moleküle Dipiperidin-N-oxychlorphosphin zusammengebracht. Schon durch Schwenken des Reagiercylinders trat eine schwache Reaktion ein, welche durch Erhitzen in der Flamme zu Ende geführt wurde. Das Gemisch erstarrte zu einer gelblich gefärbten Masse, die in der Reibschale mit Wasser zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Der Rückstand erwies sich als chlorfrei.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich die Verbisdung in warzenförmig angeordneten Nadeln, die unter dem Einfluss der Luft sich etwas gelblich färbten. Der Schmelzpunkt lag bei 155° C.

Stickstoffbestimmung.

0,263 gr angewandter Substanz ergaben 39 ccm N bei 756 mm Druck und 11° C., entsprechend einem Gehalte von 17,58 % N.

Phosphorbestimmung.

0,319 gr der angewandten Substanz ergaben 0,108 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,40 % P.

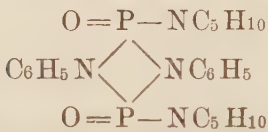
Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,39 %	17,58 %
P = 9,63 „	9,40 „

Das Dipiperidinphenylhydrazin-N-phosphinoxyd ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Im Anschluss an diese Verbindungen wurden noch einige Oxyphosphazoverbindungen, die sich von dem primären N-Oxychlorphosphin ableiten, dargestellt.

Oxyphosphazobenzolpiperidid.



Ein Molekül fein gepulvertes, trocknes, salzsaures Anilin wurde mit einem Molekül des primären Piperidin-N-oxychlorphosphins und soviel Steinkohlenteerxylol versetzt, dass die Masse dickflüssig war. Dieses Gemisch wurde auf dem Ölbade am Rückflusskühler 24 Stunden auf eine Temperatur von 120° C. erhitzt. Die Temperatur wurde dann nach je 24 Stunden um je 10° gesteigert und solange erhitzt, bis der zuerst dickflüssig gewordene Kolbeninhalt fast vollkommen fest wurde, was bei einer Temperatur von 180° C. gewöhnlich der Fall war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser mehrere Male auf dem Dampfbade erhitzt. Hierdurch wurde erstens das noch vorhandene Xylol verjagt, zweitens das etwa nicht

zur Reaktion gekommene primäre N-Oxychlorphosphin zerstört und drittens das salzsaure Anilin gelöst.

Die zurückbleibende grauweisse Masse wurde abgesaugt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser chlorfrei war.

Während Silberstein[1] das analog gebildete Oxyhposphazobenzolanilid nun mit Alkohol und Äther verschiedene Male extrahierte, konnte ich diese Methode bei meinem Körper nicht anwenden, da derselbe in vielem Alkohol löslich war. Zur Entfernung der nebenbei gebildeten harzigen Substanz kochte ich das Reaktionsprodukt am Rückflusskühler mit Äther zweimal längere Zeit aus. Der Rückstand wurde darauf aus viel heissem Alkohol mehrere Male umkrystallisiert. Der Oxyphosphazokörper krystallisierte in schönen grossen, rhombischen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 223° C. lag und deren Analyse bestätigte, dass der gewünschte Körper vorlag.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,285 gr Substanz gaben 0,618 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 59,13 % C. und 0,180 H_2O, entsprechend einem Gehalte von 7,01 % H.

Phosphorbestimmung.

0,3965 gr Substanz gaben 0,1945 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,69 % P.

---

[1]) loco cit.

Stickstoffbestimmung.

0,2495 gr Substanz gaben bei einem Barometerstande von 766 mm und einer Temperatur von 10° C. = 27 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 13,06 % N.

Zusammenstellung.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	59,46 %.	59,18 %.
H =	6,76 „	7,01 „
P =	13,96 „	13,69 „
N =	12,61 „	13,06 „

Der chemische Vorgang ist folgender:

$$O{=}P\begin{cases} NC_5H_{10} \\ Cl \\ Cl \end{cases} + C_6H_5NH_2.HCl =$$

$$O{=}P\begin{cases} NC_5H_{10} \\ NC_6H_5 \end{cases} + 3\ HCl.$$

Das Oxyphosphazobenzolpiperidid ist mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich und sehr beständig. Bei der Darstellung hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass das salzsaure Salz als solches in die Reaktion eintritt und nicht durch eine anfangs zu hoch gesteigerte Temperatur in Base und Säure zerfällt. In diesem Falle entsteht zum grössten Teile das von mir gleichfalls dargestellte und weiter oben beschriebene und durch den Schmelzpunkt identifizierte Dianilinpiperidin-N-phosphinoxyd:

$$O{=}P\begin{cases} NC_6H_{10} \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5. \end{cases}$$

Während Silberstein[1] mühelos grosse Ausbeuten erhielt, so gelang es mir nur 25 % der theoretischen Ausbeute zu gewinnen. Ebenso wie das von Hugo Schiff und später von G. Wurtz dargestellte Phosphorsäuretriamid

$$O=P\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Ammoniak abspaltet und dabei in das von Gerhardt[2] beschriebene Phosphamid übergeht

$$O=P\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases} = O=P\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases} + NH_3$$

ebenso spaltet auch das von mir gleichfalls dargestellte und näher untersuchte Dianilinpiperidin-N-phosphinoxyd mit Leichtigkeit Anilin ab und geht in das Oxyphosphazobenzolpiperidid über:

$$O=P\begin{cases}NC_5H_{10}\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} = C_6H_5NH_2 + O=P\begin{cases}NC_5H_{10}\\NC^6H_5.\end{cases}$$

Wie dann weiter das Gerhardtsche[2] Phosphamid noch weiter Ammoniak abspaltet und dabei den von Gerhardt[2], Biphosphamid, von Gladstone wohl richtiger „Phosphonitril" genannten Körper bildet,

$$O=P\begin{cases}NH_2\\N.H\end{cases} = NH_3 + OP\equiv N,$$

---

[1]) loco cit.

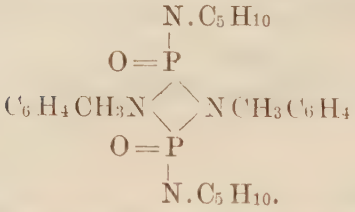
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) 18, 188. Stokes-Ber. 94, 465.

so verliert auch das Oxyphosphazobenzolpiperidid bei sehr hoher Temperatur noch reichliche Mengen von Anilin. Hierdurch, wie durch die Molekulargewichtsbestimmung, die mit Leichtigkeit bei den von mir dargestellten Verbindungen nach der Beckmannschen[1] Methode vorgenommen werden kann, wird bewiesen, dass der Körper nicht die einfache Molekulargrösse besitzt, sondern die doppelte. Die schon vorher erwähnte Molekulargewichtsbestimmung wird, wie bekannt, durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen (kryoskopische Methode) ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Eisessig, dessen Konstante = 39 angenommen wird. Die Bestimmung wurde in dem von Beckmann[1] angegebenen Apparat ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

Gr. Substanz	Gr. Eisessig	Beobachtete Erniedrigung	Gr. Substanz auf 100 gr Eisessig	Gefundenes Molekulargewicht
I. 0,4410	33,652	0,12	1,31	425
II. 1,1355	33,652	0,30	3,37	438

Molekulargew. ber. = 444.

Oxyphosphazoorthotoluolpiperidid.



Bei der Darstellung dieser und der nächstfolgenden

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 25, R. 265.

Verbindung aus dem salzsauren Salz musste ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden, wie bei dem vorhergehenden Körper, da die salzsauren Toluidine leicht in Base und Säure zu zerfallen scheinen und dann entsprechend der Formel:

$$PO{=}\begin{cases} N\,C_5\,H_{10} \\ Cl \\ Cl \end{cases} + 4\,C_6\,H_4\,CH_3\,NH_2 =$$

$$O{=}P{-}\begin{cases} N\,C_5\,H_{10} \\ NH\,C_6\,H_4\,CH_3 \\ NH\,C_6\,H_4\,CH_3 \end{cases} + 2\,C_6\,H_4\,CH_3\,NH_2\,.\,HCl$$

beinahe nur Diorthotoluidinpiperidin-N-phosphinoxyd gebildet wird.

Es wurden je ein Molekül salzsaures Orthotoluidin und Piperidin-N-oxychlorphosphin mit einem diesem gleichen Volumen Xylol versetzt. Dieses Gemisch wurde zunächst 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und darauf im Ölbade in je 24 Stunden die Temperatur um je 10^0 bis auf 180^0 C. gesteigert. Es geht dabei der Kolbeninhalt zuerst in ein dunkles Öl über und dieses dann in eine schmutzig weisse krümliche Masse. Letztere wurde mit Wasser mehrere Male gut ausgekocht, um etwa nicht in Reaktion getretenes primäres N-Oxychlorphosphin und salzsaures Orthotoluidin zu entfernen, wodurch auch ferner noch das wenige vorhandene Xylol verjagt wurde. Der Rückstand wurde darauf ausserdem noch mit Äther am Rückflusskühler längere Zeit gekocht und dann mehrere Male aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert.

Die Elementaranalyse ergab:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,216 gr Substanz lieferten 0,482 gr CO_2 und 0,147 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 60,85% C und 7,56% H.

Phosphorbestimmung.

0,200 gr angewandter Substanz lieferten 0,0945 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13% P.

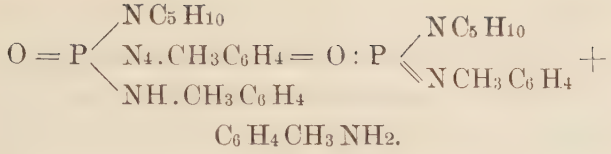
Stickstoffbestimmung.

0,2275 gr Substanz gaben bei einem Barometerstande von 760 mm und einer Temperatur von 12° C. = 22,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,74% N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,02%.	60,85%.
H = 7,20 „	7,56 „
P = 13,14 „	13,00 „
N = 11,86 „	11,74 „

Das Oxyphosphazoorthotoluolpiperidid krystallisiert in kleinen glänzenden rhombischen Oktaëdern, welche bei 195° C. schmelzen und mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich sind. Dieser Oxyphosphazokörper lässt sich auch aus dem von mir dargestellten und oben näher beschriebenen Diorthotoluidinpiperidin-n-phosphinoxyd durch Erhitzen darstellen. Mit Leichtigkeit spaltet sich aus dem letztgenannten Körper beim Erhitzen auf dem Ölbade Orthotoluidin ab, indem Oxyphosphazoorthotoluolpiperidid resultiert.



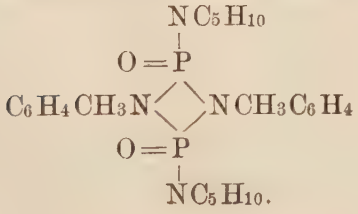
Auch beim stärkeren Erhitzen verliert das Oxyphosphazoorthotoluolpiperidid noch reichliche Mengen Orthotoluidin. Besässe der Körper nur die einfache Molekulargrösse, so wäre diese Abspaltung von Orthotoluidin nur schwer zu erklären sein. Die weiter unten näher beschriebene Molekulargewichtsbestimmung bestätigt vollkommen die Annahme, dass auch dieser Oxyphosphazokörper das doppelte Molekulargewicht besitzt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde gleichfalls nach dem von Beckmann angegebenen Verfahren ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

Gr. Substanz	Gr. Eisessig	Beobachtete Erniedrigung	Gr. Substanz auf 100 gr Eisessig	Gefundenes Molekulargewicht
0,3815	32,897	0,10	1,159	452
0,9590	32,897	0,25	2,915	454

Molekulargew. ber. = 476.

Oxyphosphazoparatoluolpiperidid.



Der Körper wird genau so dargestellt, wie der vorige aus je einem Molekül salzsaurem Paratoluidin und primären Piperidin-N-oxychlorphosphin mit Hülfe von Xylol. Bei der Erhöhung der Temperatur hat man dieselben Vorsichtsmassregeln zu beachten wie bei der vorhergehenden Verbindung, ebenso erfolgt die weitere Verarbeitung des Kolbeninhalts ganz wie dort angegeben.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Kohlenwasserstoffanalyse.

0,223 gr Substanz gaben 0,497 gr CO_2 und 0,149 gr H_2O, entsprechend einem Gehalte von 60,78 % C und 7,41 % H.

Phosphorbestimmung.

0,275 gr Substanz lieferten 0,126 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 12,72 % P.

Stickstoffbestimmung.

0,1855 gr Substanz gaben bei einem Barometerstande von 769 mm und einer Temperatur von 10° C. = 18,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 12,08 % N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,02 %.	60,78 %.
H = 7,20 „	7,41 „
P = 13,14 „	12,72 „
N = 11,86 „	12,08 „

Das Oxyphosphazoparatoluolpiperidid erhält mnn durch mehrmalige Umkrystallisation aus viel heissem Alkohol

in kleinen, glänzenden schuppenförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 294° C. liegt, also im Gegensatze zu den beiden vorherbeschriebenen Verbindungen ziemlich hoch ist. Mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig sind die oben beschriebenen Krystalle in keinem der bekannten Lösungsmittel löslich. Mit Hülfe der Löslichkeit des Oxyphosphazoparatoluolpiperidid in Eisessig führte ich auch Molekulargewichtsbestimmungen nach dem Beckmannschen Verfahren aus, deren Resultate zur Annahme des doppelten Molekulargewichts führten.

Gr. Substanz	Gr. Eisessig	Beobachtete Erniedrigung	Gr. Substanz auf 100 gr Eisessig	Gefundenes Molekulargewicht
0,430	28,232	0,14	1,523	424
0,553	28,232	0,19	1,958	401

Molekulargew. ber. = 476.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank anszusprechen für sein mir bewiesenes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Teil werden liess.